

**Family list**

2 family member for:

**JP4268357**

Derived from 1 application.

**1 LOW-HARDNESS VULCANIZABLE FLUORORUBBER COMPOSITION**

Publication info: **JP2965721B2 B2** - 1999-10-18

**JP4268357 A** - 1992-09-24

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## LOW-HARDNESS VULCANIZABLE FLUORORUBBER COMPOSITION

**Patent number:** JP4268357  
**Publication date:** 1992-09-24  
**Inventor:** SAITO HIROSHI; SUGANO FUMIO; TODA KEIICHI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- international: C08K3/22; C08L27/16  
- european:  
**Application number:** JP19910030218 19910225  
**Priority number(s):** JP19910030218 19910225

Abstract not available for JP4268357

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268357

(43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int. Cl.

C08L 27/16

C08K 3/22

(21)Application number : 03-030218

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1991

(72)Inventor : SUGANO FUMIO  
SAITO HIROSHI  
TODA KEIICHI**(54) LOW-HARDNESS VULCANIZABLE FLUORORUBBER COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce the title compsn. giving a low-hardness vulcanizate excellent in heat resistance, oil resistance, and compression set properties by compounding a specific fluororubber, a cross-linker, a vulcanization accelerator, and a divalent metal (hydr)oxide.

**CONSTITUTION:** The title compsn. comprises a fluororubber consisting of vinylidene fluoride units and hexafluoropropylene units or consisting of these two kinds of units together with up to 35wt.% tetrafluoroethylene units, having a limiting viscosity number of 50-200ml/g, and contg. 20-70% portion having a mol.wt. of 50,000 or lower and 20-30% portion having a mol.wt. of 100,000 or higher, a cross-linker (e. g. bisphenol AF), a vulcanization accelerator [e.g. bis(benzylidiphenylphosphine) iminium chloride], and a divalent-metal (hydr) oxide.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

訂正有り

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-268357

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/16	L G G	9166-4 J		
C 0 8 K 3/22	K J G	7167-4 J		
		7732-4 B	A 2 3 B 7/ 10	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-30218	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月25日	(72) 発明者	菅野 文夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社
		(72) 発明者	斉藤 廣 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社
		(72) 発明者	戸田 圭一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 低硬度フッ素ゴム加硫組成物

(57) 【要約】

【構成】 フッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位、又はフッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位と35重量%以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、極限粘度数が50~200 ml/gであり、分子量分布が分子量5万以下の成分比が20~70%かつ分子量100万以上の成分比が2~30%であるフッ素ゴム、(b) 架橋剤、(c) 加硫促進剤、

(d) 二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はそれらの混合物から成る低硬度フッ素ゴム加硫組成物

【効果】 本発明の加硫物は、フッ素ゴム加硫物の優れた特性を維持しつつ低硬度が達成される

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位、又はフッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位と35重量%以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、極限粘度数が50~200ml/gであり、分子量分布が分子量5万以下の成分比が20~70%かつ分子量100万以上の成分比が2~30%であるフッ素ゴム、(b) 架橋剤、(c) 加硫促進剤、(d) 二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はそれらの混合物から成る低硬度フッ素ゴム加硫組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴムの新規な加硫組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は混練作業性及び加硫成形品の歩留まりの悪化を招かずにフッ素ゴム加硫物の優れた耐熱性、耐油性、耐圧縮永久ひずみ性などを維持しつつ低硬度を達成したフッ素ゴム加硫組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴム加硫物は、優れた耐熱性、耐油性、耐圧縮永久ひずみ性などを有していることから、各種の工業分野、例えば自動車、OA機器、船舶、航空機、油圧機器、一般機械工業、公害関連部門などにおいて、Oリング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などに用いられている。しかしながら、防振ゴム用途並びに弱い締め付け力でシール性を要求されようなシール部品用途では硬度を低くする必要があるが、硬度50°（スプリング式硬度JIS-A形）以下で実用性能を満足するものはない。

【0003】 これまでにフッ素ゴム加硫物の低硬度化の検討が種々行われている。改良方法の具体例としては、低分子量の液状フッ素ゴムをブレンドする方法、フッ素系オイル、フッ素化シリコンオイルを添加する方法が報告されている。具体的にはフッ素ゴムにフッ素化ポリアミドや重合体過フッ素化ポリエーテルを添加する方法（公告平1-29819号、公告平3-2382号）が挙げられる。

【0004】 しかし、何れの方法でも硬度50°以下を達成するためにはフッ素ゴムに対して多量の液状フッ素ゴム、フッ素系オイル、フッ素化シリコンオイルを添加しなければならず、混練性作業性の悪化、架橋密度不足による成形品の発泡、加硫成形品の破断強度の大幅な低下、耐溶剤性の悪化などを招き満足できるものではなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、混練作業性及び加硫成形品の歩留まりの悪化、加硫成形品の破断強度低下を招かずに従来のフッ素ゴム加硫物と同様に耐熱性、耐油性、耐圧縮永久ひずみ性に優れた加硫物

特性を維持しつつ、硬度50°以下の低硬度を達成したフッ素ゴム加硫組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定のフッ素ゴムを使用する加硫組成物が前記目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は(a) フッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位、又はフッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位と35重量%以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、極限粘度数（以下、 $[\eta]$ と称する）が50~200ml/gであり、分子量分布が分子量5万以下の成分比（以下、 $M_s$ と称す）が20~70%かつ分子量100万以上の成分比（以下、 $M_{100}$ と称す）が2~30%であるフッ素ゴム、(b) 架橋剤、(d) 加硫促進剤、(e) 二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はそれらの混合物から成るフッ素ゴム加硫組成物を提供するものである。

【0007】 本発明の(a)成分として用いるフッ素ゴムを「構成するモノマー単位」、 $[\eta]$ 、「分子量分布」について詳細に説明する。本発明の(a)成分として用いるフッ素ゴムを「構成するモノマー単位」は(イ) フッ化ビニリデン単位と(ロ) ヘキサフルオロプロピレン単位、又は(イ)単位と(ロ)単位と(イ)、(ロ)、(ハ)単位の合計重量中35重量%以下の(ハ)テトラフルオロエチレン単位から成る。(イ)、(ロ)、(ハ)の3元素からなるフッ素ゴムの場合は(イ)単位と(ロ)単位の重量比は40:60ないし80:20好ましくは45:55ないし70:30、より好ましくは50:50ないし60:40である。(イ)単位がこの範囲にあるのは40重量%より少ないと重合速度が極めて遅く、かつ高分子量のものが得られ難くなる傾向、また、80重量%より多いと得られるフッ素ゴムは樹脂状となりゴム弾性が低下する傾向があるためである。

【0008】 (ハ)単位を含む3元系フッ素ゴムにおいては(ハ)単位の含有量は(イ)、(ロ)、(ハ)の全重量中35重量%以下、好ましくは5~25重量%の範囲である。(ハ)単位がこの範囲にあるのは35重量%を超えると得られるフッ素ゴムのゴム弾性が低下するためである。なお、(イ)単位と(ロ)単位からなる2元系フッ素ゴムでは(イ)単位と(ロ)単位の重量比が55:45ないし75:25好ましくは60:40ないし70:30の範囲である。

【0009】 更に、本発明の(a)成分として用いるフッ素ゴムでは分子量の指標となる $[\eta]$ は50~200ml/gの範囲である。好ましくは60~150ml/gの範囲である。 $[\eta]$ が50ml/g未満では破断強度や耐圧縮永久ひずみ性が低下するとともにプレス加硫時の金型離型性が悪化する。一方、200ml/gを越



えるとロール混練作業が困難になる。

【0010】加えて、本発明の(a)成分として用いるフッ素ゴムの「分子量分布」に関して $M_3$ の成分比が20~70%好ましくは30~65%、 $M_{100}$ の成分比が2~30%好ましくは5~25%である。フッ素ゴム加硫物の硬度は $M_3$ に大きく依存し $M_3$ の成分比が20%未満では本発明の目的を達成できない。また $M_3$ の成分比が70%以上ではロール混練作業性、プレス加硫時の金型離型性に悪影響を及ぼす。さらに $M_{100}$ の成分比が2~30%の範囲にあるのは、2%未満では破断強度の不足及び耐圧縮永久ひずみ性の低下を招き、30%を超えると本発明の目的を達成し難いばかりかロール混練作業性の悪化をもたらすからである。

【0011】本発明の(b)成分として用いる架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-チオジフェノール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシアントラセン、 $CF_3(CF_2CH_2OH)_2$ などのポリヒドロキシ化合物、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオールなどのトリアジンチオール誘導体などが挙げられ、特に好ましいのはビスフェノールAFであり、またこれらはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であってもよい。さらに、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

【0012】本発明の(c)成分として用いる加硫促進剤としては、例えば第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩、アミノホスフィン酸誘導体及び8-アルキル(又はアラキル)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンの第四級アンモニウム塩、5-アルキル(又はアラキル)-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネンの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0013】特に好ましいのはベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロライド、及び8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンの第四級アンモニウムクロライドである。これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

【0014】本発明の(d)成分として用いる二価金属酸化物又は二価金属水酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。本発明のフッ素ゴム加硫組成物における前記各成分の配合割合については、通常(a)成分100重量部に対して、

(b)成分0.5~3重量部、好ましくは1~2.5重量部、(c)成分0.05~2重量部、好ましくは0.1~1.5重量部、(d)成分1~20重量部、好まし

くは2~10重量部である。

【0015】本発明の(b)成分を前記範囲とするのは0.5重量部未満では十分な加硫度が得られず、3重量部を超えると硬度の大幅上昇を招くためである。(c)成分を前記範囲とするのは0.05重量部未満では十分な加硫速度が得られず、2重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性の大幅な悪化を招くためである。(d)成分を前記範囲とするのは1重量部未満では十分な加硫速度が得られず、20重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性が大幅に悪化するためである。

【0016】更に、本発明のフッ素ゴム加硫組成物においては、必要に応じ、他の成分、例えばカーボンブラック、グラファイト、シリカ、クレイ、ケイソウ土、タルク、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウム、スルホン化合物などの充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤等を配合することができるし、本発明の主旨を逸脱しない範囲であれば、従来公知の加硫剤や加硫促進剤を1種又は2種配合してもよい。

【0017】このようにして得られたフッ素ゴム加硫組成物は、常法に従って加硫される。この加硫方法としては、例えば開放型練りロール又は密閉式練りロール(バンバリーミキサー、加圧式ニーダー等)で混練後、型に入れ加圧して一次加硫し、次いで二次加硫する方法が挙げられる。一般に、一次加硫の条件として温度120~200℃、時間1~180分、圧力20~150kg/m<sup>2</sup>の範囲が、二次加硫の条件としては、温度120~250℃、時間0~48時間の範囲が採用される。

【0018】また、他の加硫手段として、射出又は押出しなどの予備成形をした後に加硫する方法、あるいはメチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの1種又は2種以上を媒体とする溶液もしくは分散液を調整し、これで紙、繊維、フィルム、シート、板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品の表面上を被覆し加硫する方法などを用いることもできる。

【0019】本発明のフッ素ゴム加硫組成物は、混練作業性及び加硫成形品の歩留まりの悪化、加硫成形品の破断強度低下を招かずに従来のフッ素ゴム加硫物と同様に耐熱性、耐油性、耐圧縮永久ひずみ性に優れた加硫物特性を維持しつつ、硬さ50°以下の低硬度を達成している。従って、本発明のフッ素ゴム加硫物は各種工業分野、例えば自動車、OA機器、船舶、航空機、油圧機器、一般機械工業、公害関連部門などにおいて、オーリング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などとして広く使用できるばかりでなく、防振ゴム用途、弱い締め付け力でシール性を要求されようなシール部品にも使用可能であり工業的価値は極めて高い。

【0020】なお、本発明のフッ素ゴムの極限粘度及び $M_3$ 、 $M_{100}$ の算出基準となる分子量分布は、以下の条

件で測定して得られた数値がベースとなっている。

極限粘度 メチルエチルケトンを溶媒とする0.1g/100mlの濃度溶液を毛细管粘度計を用いて35℃で測定した。

分子量分布 液体クロマトグラフ: LC-3A型(島津製作所(株)製)

カラム: KF-80M(2本)+KF-800P(プレカラム)(昭和電工(株))

検出器: ERC-7510S(エマル光学(株)製)

インテグレーター: 7000A(システムインスツルメンツ社製)

展開溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 0.1重量%

温度: 35℃

分子量検量線用標準ポリマー: 単分散ポリスチレン各種(東洋曹達(株)製)( $M_w/M_n = 1.2(\max)$ )

【0021】

【実施例】次ぎに実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、ムーニー粘度はJIS K6300、加硫物の硬さ[JIS-A]、100%引張応力、引張強さ、伸び、圧縮永久ひずみはJIS K6301に準じて測定した。

【0022】

【実施例1】組成がフッ化ビニリデン単位63重量%、ヘキサフルオロプロピレン単位37重量%、 $ML_{1-10}$ (121℃)が40、 $[\eta]$ が1.0ml/g、 $M_s$ が44%、 $M_{100}$ が10%であるフッ素ゴム100重量部を開放型練りロールに巻付け、ビスフェノールAF 2重量部、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロライド0.45重量部を練り込み、Cancarb社製カーボンブラック「サーマックスN-990」3重量部、水酸化カルシウム3重量部、協和化学工業株式会社製高活性化マグネシウム「キョーワマグ150」3重量部を練り込んだ後、そのまま一夜放置して熟成させた。

【0023】その後、再練りを行ってから金型に入れ、温度170℃でプレス加硫を15分間行いシート並びに温度170℃でプレス加硫を20分間行いJIS円柱に

成形した。次いで金型から取り出し、温度232℃の空気循環式炉内で24時間加熱して二次加硫を完結させ各種試験を行った。

【0024】このようにして得られた加硫成形物の常態物性、耐圧縮永久ひずみ性(200℃×70時間)を表1に示す。

【0025】

【比較例1】フッ素ゴムを組成がフッ化ビニリデン単位63重量%、ヘキサフルオロプロピレン単位37重量%、 $ML_{1-10}$ (121℃)が65、 $[\eta]$ が0.9ml/g、 $M_s$ が16%、 $M_{100}$ が2.5%であるフッ素ゴムにする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例1と比較例1を比較すると、大幅な破断強度の低下並びに圧縮永久ひずみの悪化を招かずに加硫成形品の硬度が低下していることが分かる。

【0027】

【実施例2】フッ素ゴムをフッ化ビニリデン単位55重量%、ヘキサフルオロプロピレン単位45重量%のフッ素ゴムにする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し、各種試験を行なった。結果を表1に示す。

【0028】

【実施例3】フッ素ゴムをフッ化ビニリデン単位75重量%、ヘキサフルオロプロピレン単位25重量%のフッ素ゴムにする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行なった。結果を表1に示す。

【0029】

【実施例4】ビスフェノールAFを1重量部にする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し、各種試験を行なった。結果を表1に示す。

【0030】

【実施例5】ビスフェノールAFを1重量部に、「サーマックスN-990」に代わり日本シリカ社製「Nipsil-E S」を3重量部にする以外は、実施例1と同様にして加硫成形物を調整し、各種試験を行なった。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
配合						
実施例1のフッ素ゴム	100			100	100	
実施例2のフッ素ゴム		100				
実施例3のフッ素ゴム			100			
比較例1のフッ素ゴム						100
サーマックスN-990	3	3	3	3		3
Nipall-ES					3	
水酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3
高活性酸化マグネシウム	3	3	3	3	3	3
ビスフェノールAF	2	2	2	2	2	2
白(ケイカニ4471)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
ロール混練作業性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
加硫条件	170℃×15分 200℃×24時間					
一次加硫						
二次加硫						
加硫物の表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
常態物性						
硬さ [JIS A] (pts)	47	49	49	44	45	55
100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	11	12	12	10	10	15
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	93	101	100	88	107	103
伸び (%)	310	290	270	510	585	295
圧縮永久ひずみ 200℃×70時間 (%)	22	25	26	30	30	20

## 【0032】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム加硫組成物は、混練作業性及び加硫成形品の歩留まりの悪化、加硫成形品の破断強度低下を招かずに従来のフッ素ゴム加硫物と同様に

20 に耐熱性、耐油性、耐圧縮永久ひずみ性に優れた加硫物特性を維持しつつ、硬さ50°以下の低硬度を達成している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**